

MICROCRYSTALLINE CELLULOSE (MCC) DARI BATANG KELAPA SAWIT DENGAN MENGGUNAKAN LEDAKAN STIM (STEAM EXPLOSION)

Maruli H Simatupang, Mohd Azemi Mohd Noor dan
Harun bin Sarip
Pusat Pengajian Teknologi Industri, Universiti Sains Malaysia
11800 Pulau Pinang, Malaysia

ABSTRAK

Pembuatan dan sifat-sifat microcrystalline cellulose (MCC) begitu juga proses ledakan stim membuat pulpa dibentangkan secara pendek. Serpih dari batang kelapa sawit diledakkan stim. Jumlah hasilnya, berupa serat, bahagian larut air, larut alkali dan serat sisa, diberikan. Serat sisa digunakan membuat MCC. Sifat-sifat MCC ini dibentangkan dan dibandingkan dengan MCC dagangan. Kemungkinan penggunaan proses ledakan stim untuk membuat pulpa yang sesuai dijadikan MCC dibincangkan.

ABSTRACT

The manufacturing process and the properties of microcrystalline cellulose (MCC) as well as the steam explosion process to make pulp are briefly given. Chips of oil palm trunk were steam exploded. The yield of the products in form of fiber material, water soluble parts, alkali soluble parts and residual fibers are presented. The residual fibers are used to make MCC. The properties of this MCC are given and compared to those of commercial MCC. The feasibility of the steam explosion process to make pulp suitable for producing MCC is discussed.

PENDAHULUAN

Dalam tahun 1962 BATTISTA dan SMITH (1962) melaporkan tentang hidrolisa alfa selulosa dengan asid hidroklorik encer sehingga diperolehi hasil yang mempunyai darjah polimerisasi (DP) yang seakan-akan tidak berubah lagi biarpun hidrolisa diteruskan. Darjah polimerisasi ini mereka sebutkan "level-off degree of polymerization". Hasil hidrolisa mereka sebutkan microcrystalline cellulose (MCC). Menurut BATTISTA dan SMITH sisa hidrolisa ini ialah bagian selulosa yang berhablur. Sewaktu hidrolisa dengan asid bagian yang tidak berhablur, atau amorfus, dilarutkan. Skema pembuatan MCC digambarkan oleh BATTISTA (1975) dalam Gambar 1.

Hidrolisa dapat dilakukan dengan asid yang tidak membengkakkan selulosa. Umumnya digunakan 1-3 M HCl hingga DP tidak berubah lagi, seperti digambarkan dalam Gambar 2. BATTISTA dan SMITH (1962) mengemukakan beberapa sifat istimewa MCC, permukaan spesifik yang sangat besar bersamaan dengan daya serap yang tinggi. Jika MCC dihaluskan dengan blender, maka MCC dicabik sehingga permukaannya jadi lebih besar. Sering juga partikel semakin kecil. Penghalusan

dalam air dapat diteruskan hingga diperoleh larutan koloid. Koloid MCC sangat stabil dengan sifat thixotropi yang sangat baik. Karena itu MCC digunakan dalam makanan, umpamanya es krim, ketchup dan yoghurt, supaya makanan mempunyai kepekatan (consistency) tertentu. Tetapi ianya juga digunakan dalam perindustrian, umpamanya dalam pembuatan cat. Sering juga MMC diselubungi dengan lapisan tipis karboksi metil selulosa (CMC). Atau permukaan MCC direaksikan sehingga dibentuk lapisan CMC pada permukaan sahaja.

MCC dibuat dari pulpa dengan kandungan alfa selulosa yang tinggi, tetapi hemiselulosa, lignin dan abu yang rendah. Abu harus bebas dari logam berat bersifat toksik. Pulpa demikian adalah pulpa kimiah, yang boleh digunakan membuat turunan selulosa. Biasanya pulpa demikian diperoleh dari proses sulfit atau proses sulfat dengan prehidrolisa.

Proses ledakan stim atau proses MASONITE (KOLLMANN dkk 1975) digunakan sejak 1924 membuat pulpa untuk fiberboard. Kemudian proses ini digunakan membuat pulpa yang sesuai untuk menguraikan komponen kayu, iaitu hemiselulosa, lignin dan selulosa (MARCESSAULT dkk 1983). Gambar sebuah alat ledakan stim diberikan dalam Gambar 3. Chip kayu dimasukkan kedalamnya dan diperlakukan dengan stim tekanan tinggi (20-50 bar atau 210-260°C) selama beberapa menit. Tekanan dan waktu perlakuan stim menentukan sifat-sifat pulpa yang diperoleh. Lagi pula perlakuan serpih kayu dengan beragam bahan kimia sebelum ledakan stim, turut mempengaruhi perolehan. Kemudian tekanan dilepaskan tiba-tiba. Karena ada tekanan tinggi dalam chip atau sel, ianya akan meledak. Ledakan ini menyebabkan serat-serat dibentuk.

Reaksi yang terjadi sewaktu ledakan stim serta kegunaan selulosa dan lignin berasal dari proses demikian diringkaskan seperti berikut:

Hidrolisa sendiri (autohydrolisis). Gugusan asetil dan formil disabunkan dan asid asetik serta asid formik jadi bebas. Asid organik ini akan menyebabkan hidrolisa hemiselulosa dan selulosa. Hasil hidrolisa polisakarida jadi larut air atau berat molekulnya jadi lebih rendah. DP selulosa dari ledakan stim berkisar antara 300-600.

Ikatan arileter lignin dilekahkan, sehingga gugusan fenol jadi lebih banyak. Sebahagian lignin jadi larut dalam alkali atau pelarut organik umpamanya metanol, etanol atau dioksan. Diperolehi lignin dengan berat molekul rendah. Jika ledakan stim dilakukan pada suhu lebih tinggi lignin mengalami kondensasi yang menyebabkan berat molekul jadi lebih besar dan jumlah gugusan hidroksil bukan fenol makin sedikit (MARCESSAULT dkk 1983). Waktu ledakan stim lignin mencair dan berkumpul jadi titisan kecil di dalam dinding sekunder dan meresap kearah rongga sel (MICHALOWIC dkk 1991). Serat dari ledakan stim biasa tidak sesuai dijadikan kertas. Tetapi jika serpih diperlakukan dengan Na_2SO_3 dan NaOH sebelum ledakan stim

pulpa yang diperoleh mempunyai sifat baik (AHMED dan KOKTA 1991). Selulosa yang diperoleh dari ledakan stim mempunyai keliangan (porosity) yang lebih besar dan darjah penghabluran yang lebih tinggi (KOKTA dkk 1993). Karena itu selulosa demikian lebih mudah dicernakan oleh ensim selulase dan lebih mudah larut dalam pelarut organik (SAMARANAYAKE dkk 1994). Dalam tingkatan laboratorium selulosa dari ledakan stim telah berhasil dijadikan rayon dengan menggunakan proses viskose biasa (HIRABAYASHI dkk 1991), dan proses N-metil-morfolin-4-oksida (MMO) (CHANZY dkk 1986, PALLET and PEGUY 1990). Dilaporkan bahwa selulosa yang masih mengandung lignin sesuai digunakan sebagai bahan mentah. Lignin dari ledakan stim boleh digunakan membuat fiber karbon berkekuatan sederhana (SUDO and SHIMIZU 1992, SUDO dkk 1993). Juga microcrystalline cellulose (MCC) telah dibuat dari ledakan stim kayu poplar (EXCOFFIER dkk 1991). Dapat ditambahkan bahwa selulosa dari proses ledakan stim masih mengandung lignin sebanyak 16-18%.

Dalam penyelidikan ini akan ditentukan pengaruh ledakan stim pada lignoselulos kelapa sawit. Tujuan ialah pemisahan hemiselulosa, lignin dan selulosa. Seterusnya memperoleh alfa selulosa untuk membuat micro crystalline cellulose. Penelitian ini hanya bersifat orientasi sahaja. Karena itu optimasi belum dilakukan. Sifat-sifat MCC dari batang kelapa sawit dibandingkan dengan MCC dagangan.

TATA KERJA

Sekeping batang kelapa sawit diperoleh dari sebuah syarikat di Bukit Mertajam dekat Pulau Pinang. Ini dipotong jadi seroih dan dikeringkan dalam sebuah alat pengering hingga kering udara. Bahan mentah ini bebas dari serangan kulat biru (blue stain).

Ledakan stim dilakukan dengan peralatan yang diberikan dalam Gambar 4 di Virginia Tech di Blacksburg, USA. Chip direndam dahulu supaya menyerap air. Setelah itu dimasukkan ke dalam digester dan stim tekanan tinggi dialirkan. Kekerasan ledakan stim ditentukan menurut rumus berikut (HEITZ dkk 1991):

$$R_o = t \cdot \exp[(T - 100)/14.75] \quad \text{dimana } t \text{ waktu dalam menit}$$

T suhu °C

Suhu dan waktu yang digunakan dalam penyelidikan ini adalah 202°C selama 1, 2.2 dan 10 menit. Darjah kekerasan menurut rumus HETZ adalah $\log R_o$ 2.8, 3.3 dan 4.4. Setelah waktu yang ditentukan tiba-tiba injap dibuka, sehingga chip meledak dan dihamburkan ke dalam siklon. Serat dan wap dipisahkan. Dalam penyelidikan ini wap dan kondensat tidak dikumpulkan. Serat diekstrak dengan air panas (70°C dan 30 menit). Dalam penyelidikan ini hanya berat ekstrak air panas ditentukan. Serat sisa diekstrak dengan larutan NaOH (15% dari berat serat kering, suhu 50°C dan 30 menit) dan kemudian dicuci hingga netral. Bagian larut alkali, iaitu lignin, diendapkan setelah diasamkan dengan asid hidroklorik (pH 2.5), disaring dan

diemparkan (centrifuged), serta dicuci dengan air panas. Lignin akhirnya dikeringkan.

Delignifikasi dilakukan dengan natrium khlorit seperti yang umum digunakan membuat holoselulosa (BROWNING 1967). Pemisahan alfa selulosa menggunakan larutan natrium hidroksida (17.5%). Selulosa dihidrolisa dengan HCl (1.5 M) selama 30 menit dengan refluks. Sisa hidrolisa disaring, dicuci dengan air panas, larutan amoniak (1%), serta dicuci dengan air panas. Akhirnya MCC dikeringkan dengan pengeringan sembur (spray drying). Sebagian dihaluskan (kepekatan 5%) dengan blender laboratorium. Kelikatan (viscosity) selulosa, untuk menentukan berat molekul, dilakukan dengan kaedah kuprietilendiamin (CED). Penentuan besar MCC (size particle) dilakukan dengan alat COULTER Model ZB. Kaedah analisis lainnya menurut TAPPI.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ledakan stim menghasilkan serat berwarna gelap. Bergantung pada kekerasan, artinya suhu dan lamanya perlakuan stim sebelum diledakkan, hasil serat berkisar dari seperempat hingga sepertiga dari bahan asal. Batang kelapa sawit mengandung banyak bahagian yang larut dalam air panas. Ini adalah gula bebas, asid amino, dan pati. Setelah ledakan stim bahagian yang larut air berkisar dari 20 hingga 40%. Ini mengandung hasil hidrolisa polisakarida, gula monomer dan oligosakarida, serta lignin larut air. Pengekstrakan dengan alkali menghasilkan sisa sebanyak 55-60% jika masa perlakuan stim pendek dan hanya 30% jika masa ini panjang. Hasil beragam perlakuan diberikan bersama-sama dengan hasil MCC yang dibuat di laboratorium (Gambar 5). Skema proses yang digunakan memperoleh bahagian yang bersangkutan diberikan dalam Gambar 6 dan 7.

Untuk membuat turunan selulosa perlu diketahui DP nya setelah ledakan stim. Gambar 8 memberikan pertaburan DP selulosa yang telah diekstrak dengan alkali. Dengan kekerasan ledakan stim yang lebih meningkat DP selulosa semakin rendah, tetapi semakin merata.

Pertaburan partikel MCC yang dibuat dari batang kelapa sawit diberikan dalam Gambar 9. MCC ini lebih kecil dari MCC dagangan. Sifat thixotrophi MCC yang dibuat dari kelapa sawit sangat baik. Setelah beberapa bulan larutan kolloid MCC demikian tidak mengendap. Darjah polimerisasi (DP) MCC dari kelapa sawit adalah 640, sedangkan MCC dagangan (Avicell) 940.

Percobaan orientasi ini menunjukkan kesesuaian batang kelapa sawit untuk dijadikan MCC. Proses ledakan stim boleh digunakan membuat pulpa. Proses ini tidak memerlukan peralatan mahal dan besar. Kapasiti kilang ledakan stim tidak usah besar seperti paberk pulpa sulfat. Bahan kimia yang digunakan hanya natrium hidroksida, dan karena jumlah yang diperlukan tidak banyak, recycling tidak perlu. Hasil yang boleh diperolehi dan larut air adalah monomer dan oligosakarida dari xilosa dan arabinosa. Lignin dipisahkan dengan

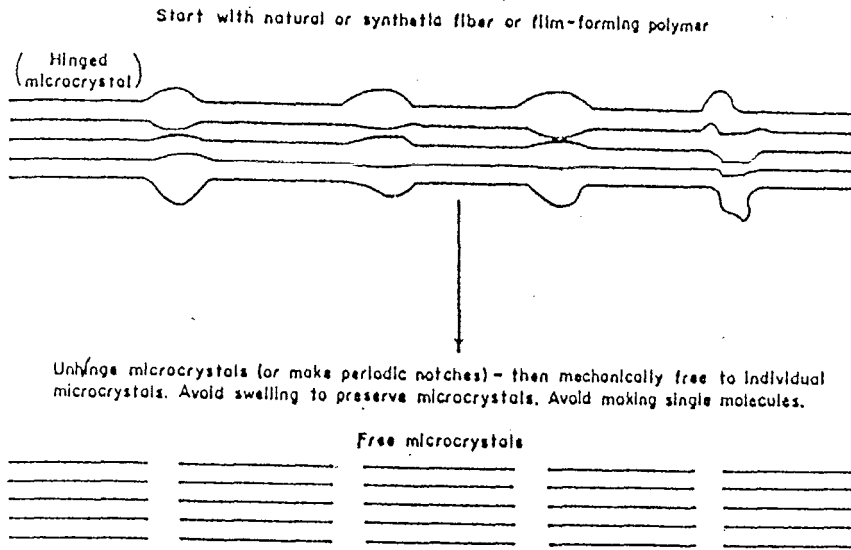
larutan alkali diikuti pengasaman. Sisa adalah selulosa yang masih mengandung lignin dan sedikit hemiselulosa. DP selulosa ini agak rendah, tetapi merata. Kandungan ligninnya masih tinggi, yaitu sekitar 15-18%. Jika selulosa hendak dijadikan turunan selulosa, umpamanya MCC, delignifikasi harus dilakukan. Pemucatan biasa akan terlampaui mahal. Tetapi jika selulosa hendak digunakan untuk fermentasi delignifikasi tidak perlu. Lignin boleh digunakan untuk membuat resin fenol formaldehida atau turunan lignin lainnya. Xilosa atau xilan boleh digunakan untuk membuat xilitol. Secara kritis boleh dikatakan penggunaan ledakan stim untuk menguraikan komponen lignoselulosa boleh berjaya jika semua hasilnya boleh digunakan secara ekonomis.

DAFTAR PUSTAKA

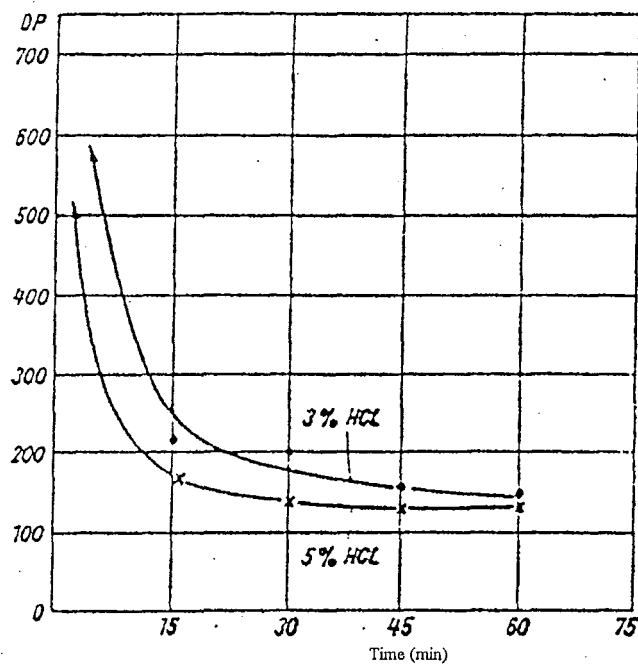
- AHMED, A. and B. V. KOKTA. Ultra-high-yield explosion pulping of Aspen. IPPTA Vol. 3, No. 2(1991):1-11
- AZEMI NOOR, MAROOF SALLEH, R. S. WRIGHT and W. G. GLASSER. Steam assisted fractionation of oil palm trunk solids. (To be published in Biomass and Bioenergy)
- BATTISTA, O.A., P.A. SMITH. Microcrystalline cellulose, Industrial and Chemical Engineering 54(9)(1962:20-29
- BATTISTA, O.A. Microcrystal Polymer Science, McGraw-Hill Book Company, New York. 1975:25
- BROWNING, B. L. Methods of Wood Chemistry. Interscience Publishers. New York 1967 Volume 2:395
- CHANZY, H., M. PAILLET, and A. PEGUY. Spinning of exploded wood from amine solutions. Polymer Communications Vol 27(1986):171-172
- EXCOFFIER, G., B. TOUSSAINT, AND M. R. VIGNON. Saccharification of steam-exploded poplar wood. Biotechnology and Bioengineering, Vol.38(1991):1308-1317.
- HEITZ, M., E. CAPEK-MENANRD, P. G. KOEBERLE, J. GAGNE, E. CHORNET, R. P. OVEREND, J. D. TAYLOR, AND E. YU. Fractionation of of Populus tremuloides at the pilot plant scale: Optimization of steam treatment conditions using STAKE II technology. Biores Technology 35(23-32 menurut U. KALLAVUS and J. GRAVITIS. A comparative investigation of the ultrastructure of steam exploded wood with light, scanning and transmission electron microscopy. Holzforschung 49(1995):182-188
- HIRABAYASHI, Y., T. OGINO, E. TOGAWA, and K. SUDO. Preparation and properties of functional cellulosic film. Research Report of Biomass Conversion Program No 27 January 1991. Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council

Secretariat, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries,
1-2-1 Kasumigaseki, Chiyoda, Tokyo 100, Japan:1-9

- KOLLMANN, F.F.P., E. W. Kuenzi, A. J. Stamm. Principles of Wood Technology, II, Wood Based Materials. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1975:591
- KOKTA, B. V., M. TOMASEC, D. A. SUKHOV, S. KALIAGUINE, Y. BEN, X. HUA, B. FOCHER, AND M. KOSIK. SEP of aspen: Fundamental changes due to the high temperature. PROCEEDINGS of the 18th International Mechanical Pulping Conference 1993, Oslo, June 15-17:152-168.
- MARCHESSAULT, R. H, S. L. MALHOTRA, A. Y. JONES, AND A. PEROVIC. The wood explosion process, characterization and uses of lignin/cellulose products. In: Ed. J. SOLTES (ed), Wood and Agricultural Residues Research on Use for Feed, Fuels and Chemicals. Academic Press, NY, London 1983:401-413
- MICHALOWICZ, G., B. TOUSSAINT, AND M. R. VIGNON. Ultrastructural changes in poplar cell wall during steam explosion treatment. Holzforschung Vol. 45 No. 3(1991):175-179.
- PAILLET, M., and A. PEGUY. New biodegradable films from exploded wood solutions. Journal of Applied Polymer Science Vol 40(1990):427-433
- SAMARANAYAKE, G., XIAMONG LI, and W. G. GLASSER. Solvent accessibility of steam exploded cellulose. Holzforschung 48(1994) Supl.:69-71
- STEEGE, H. H., and B. PHILIPP. Herstellung, Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose. Zellstoff und Papier 1974(3):68-73
- SUDO, K. and K. SHIMIZU. A new carbon fiber from lignin. Journal of Applied Polymer Science Vol 44(1992):127-134
- SUDO, K., K. SHIMIZU, N. NAKASHIMA, and A. YOKOYAMA. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor. Journal of Applied Polymer Science Vol 48(1993):1485-1491



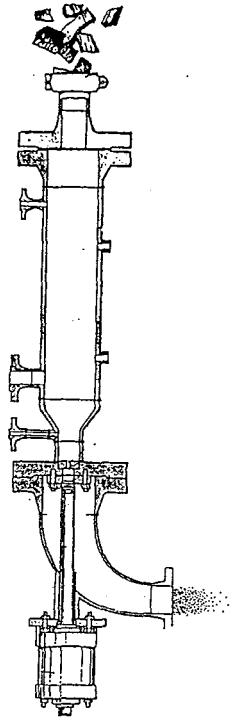
GAMBAR 1. (BATTISTA 1975)



HETEROGENOUS HYDROLYSIS OF SPRUCE SULPHITE PULP

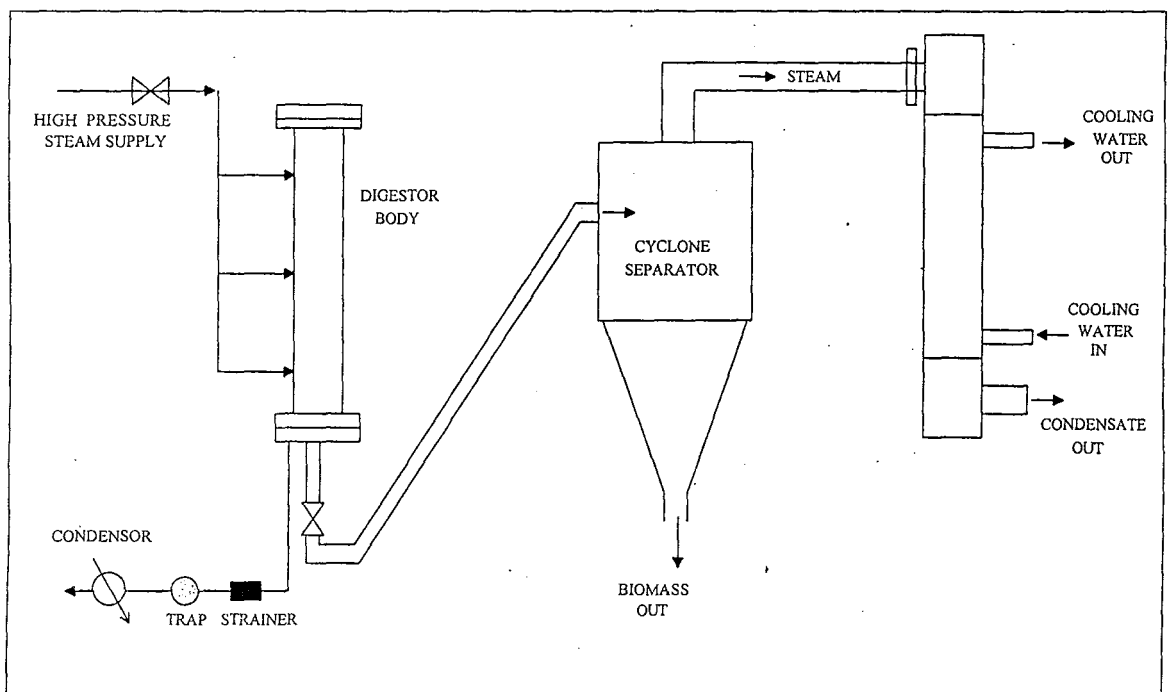
GAMBAR 2 (STEEGE, PHILIPP 1974)

GAMBAR 3 (KOLLMANN dkk 1975)



MASONITE GUN AS BATCH PROCESSOR

GAMBAR 4



SCHEMATIC DIAGRAM OF STEAM EXPLOSION UNIT

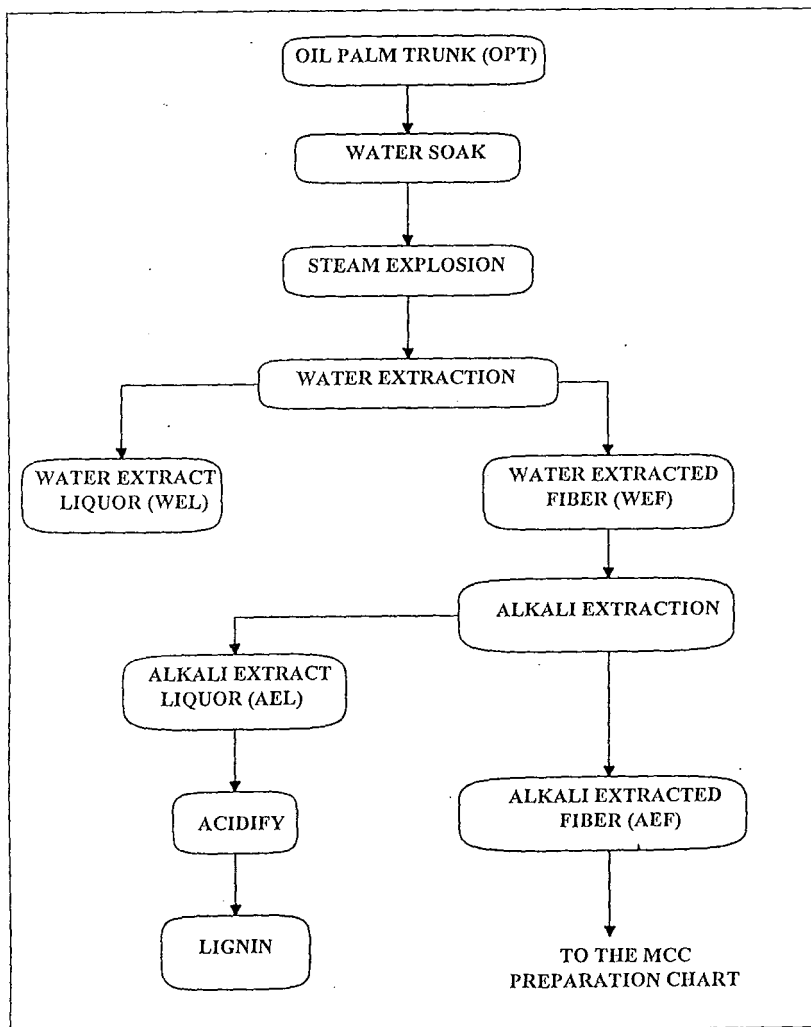
YIELD FOR EACH STAGE IN THE PREPARATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

STAGE	PERCENTAGE CALCULATED TO THE LAST STAGE	PERCENTAGE CALCULATED TO INITIAL OPT FIBER
1. WATER SOAK	95 - 97	95 - 97
2. STEAM EXPLOSION	75 - 85	71 - 81
3. WATER EXTRACTED FIBER	70 - 90	50 - 73
4. ALKALI EXTRACTED FIBER	60 - 75	30 - 54
5. ALPHA CELLULOSE	75 - 90	23 - 50
6. MICROCRYSTALLINE CELLULOSE	60 - 80	15 - 40

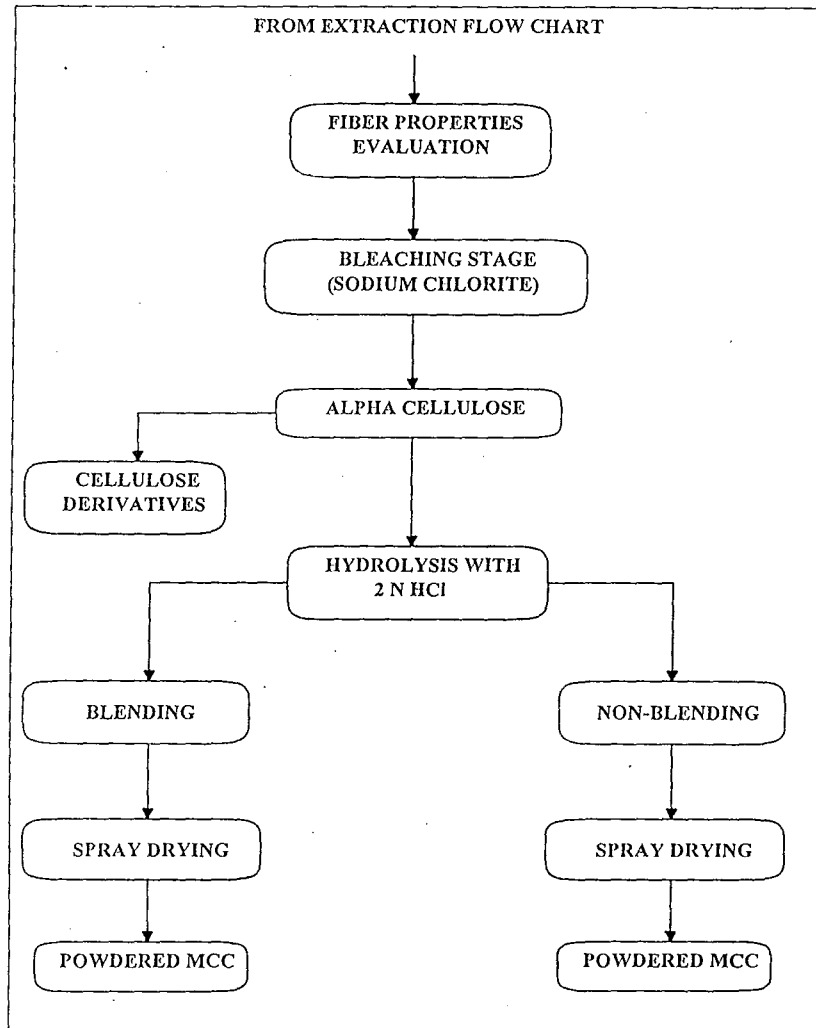
PLEASE NOTE :

1. CALCULATION OF YIELD WERE BASED ON THE MILD CONDITION VERSUS SEVERE CONDITION. IN PRACTICE, THERE ARE CERTAIN COMBINATIONS USED.
2. ALL FIGURES WERE ROUNDED TO NEAREST DECIMAL POINT.

GAMBAR 5

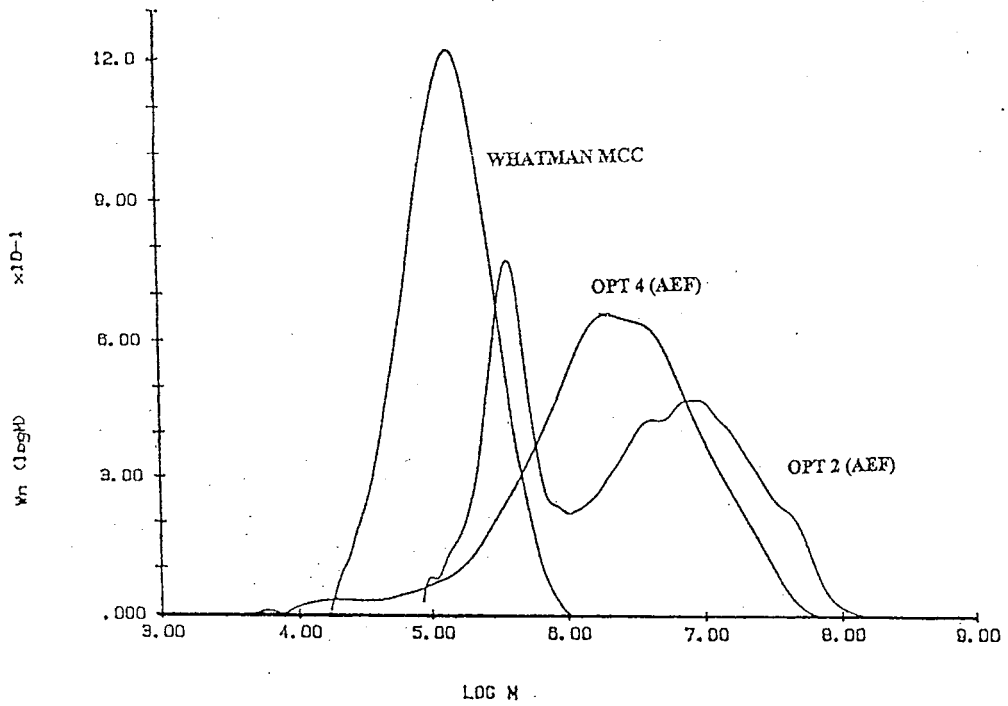


FIBER EXTRACTION FLOW CHART

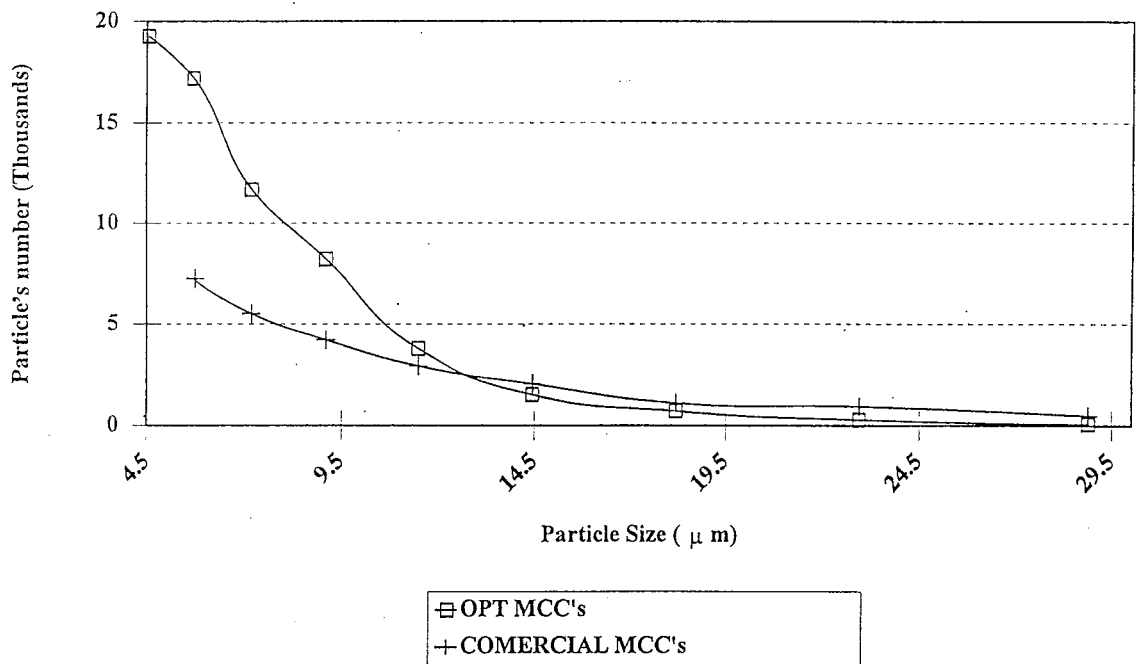


PREPARATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE
GAMBAR 7

GAMBAR 8 (AZEMI DKK)



MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS OF THREE CELLULOSE FRACTIONS



Plot for Particles Number of MCC At Various Particle Size